

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

HIRANO, Junya  
July 30, 2003  
BSKB, UD  
703-205-8000  
234-0467P  
2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 9月 7日

出願番号

Application Number:

特願2001-272692

[ST.10/C]:

[JP2001-272692]

出願人

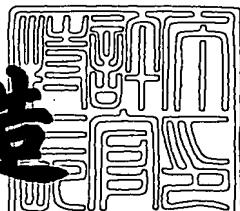
Applicant(s):

古河電気工業株式会社

2002年 5月 27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3039136

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 A01041  
 【提出日】 平成13年 9月 7日  
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
 【国際特許分類】 H01L 21/60  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内  
 【氏名】 平野 潤也  
 【特許出願人】  
 【識別番号】 000005290  
 【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社  
 【代理人】  
 【識別番号】 100076439  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 飯田 敏三  
 【先の出願に基づく優先権主張】  
 【出願番号】 特願2001- 24976  
 【出願日】 平成13年 1月31日  
 【手数料の表示】  
 【予納台帳番号】 016458  
 【納付金額】 21,000円  
 【提出物件の目録】  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 9001109  
 【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子部品の接合方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子部品の接合端子を構成する基板金属層上にリンを含む無電解ニッケルめっき被膜を形成し、該ニッケルめっき被膜上に鉛フリーはんだを介して接合させる方法において、該ニッケルめっき被膜のNi結晶の(111)面のX線回折半値幅が5度以下であることを特徴とする電子部品の接合方法。

【請求項2】 5.5質量%以下のリンを含む無電解ニッケルめっき液でめっき被膜を形成することを特徴とする請求項1記載の電子部品の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品の接合方法に係り、特に鉛フリーはんだとそれに接合するめっき被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用通信機器、パソコン、オーディオ機器等の小型化・高密度化に伴い電子部品も小型で軽量のものが望まれている。この電子部品の小型化により端子電極等の接合端子の面積も小面積化したため、接合不良が生じ易く接合における信頼性を高める必要がでてきた。

この接合信頼性では、電極のはんだ濡れ性とはんだ／電極間の密着強度を高める必要がある。従来はんだ濡れ性を高めるため、電極表面処理に無電解Ni/Auめっきを使用する傾向にあった。この無電解Ni/Auめっきは、電極端子上へリンを含む無電解Niめっきを行ない、更にフラッシュAuめっきを行ったものである。保管時には表層のAuが下層のNiの酸化を防ぎ、はんだ接合時にはすばやくはんだ内部に拡散しフレッシュなNiが露出するため、非常に良好なはんだ濡れ性を示す。

【0003】

しかし、ここで使われているはんだは、Sn-Pbはんだで鉛を含有するもの

である。Sn-Pbはんだを使用した機器は、廃棄後雨雪や風化によりそのPb成分が土壤や飲料水を汚染し、環境に重大な影響を与えることが指摘されるようになった。そのため、電子部品にはPbを含まない鉛フリーはんだによる接合に切り替えが急がれている。

そして、無電解Niめっき被膜の場合、接合はSn-Pb/Niにより行われてきたが、鉛フリーはんだと無電解Niめっきとの接合性については歴史が浅いためほとんど研究がなされていず、開発が進んでいない。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、電子部品の接合端子を形成する無電解Niめっきの接合について研究したところ、鉛フリーはんだと無電解Niめっき被膜を接合させた場合には、以下のような問題点が発生することを見出した。これらの問題点は、特にCSP（チップサイズパッケージ）やウエハ表面などの $300\mu m$ 以下のパッドの場合に顕著に現れることが分かった。

1. その密着力はSn-Pbはんだに比べ鉛フリーはんだではかなり低下する。
2. リフローを繰り返すことにより、無電解Niめっきがはんだへ溶出していく。
3. 金薄膜めっき時の表面酸化が起こりやすい。

このため接合部の信頼性を大きく損なう結果を招くことになってしまう。そこで、これらの欠点を無くすことを課題とするものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題のもとに解決に銳意取り組んだ結果、Niめっき層と鉛フリーはんだとの界面では、はんだとNi金属との間で拡散が生起し、[無電解Niめっき／はんだ]の拡散層が生成する。この拡散層と密着性および拡散層とNiめっき層の結晶性との関係に着目し、無電解Niめっきの結晶性を制御することにより、はんだ／無電解Niめっきの接合界面を改善できることを見出し、その密着性に顕著な効果があることを確認し本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 電子部品の接合端子を構成する基板金属層上にリンを含む無電解ニッケルめっき被膜を形成し、該ニッケルめっき被膜上に鉛フリーはんだを介して接合させる方法において、該ニッケルめっき被膜のNi結晶の(111)面のX線回折半値幅が5度以下であることを特徴とする電子部品の接合方法、

(2) 5.5質量%以下のリンを含む無電解ニッケルめっき液でめっき被膜を形成することを特徴とする(1)記載の電子部品の接合方法、  
を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の一実施の形態について、図1によって半導体チップのニッケル被膜上にはんだを介して接合する方法について説明する。半導体素子の半導体基板4上には、Al又はCu等の電極基板3が形成されている。5は樹脂からなる絶縁膜である。電極金属層3上に自然酸化膜が生じるので脱脂処理をした後、酸又はアルカリをエッチング液として表面の自然酸化膜を除去する。エッチング液を洗い流した後、すぐ市販のジンケート処理液を用いて、電極基板3の表面層をZnに置換させ再酸化するのを防止する。その後純水で洗浄した後、50℃～90℃程度に加熱した一般に使用されているリン含有無電解Niめっき液の中に漬けて電極基板3の上にのみNiめっき被膜1を形成していく。厚みが約0.5～20μm程度の所定の厚さまでNiめっき膜を形成した後、めっき液を水洗し、Niめっき被膜1上にのみフラッシュAuめっき層を形成する。

#### 【0008】

次いで、溶融させたはんだ槽内に漬けて選択的にフラッシュAu層のめっき膜があるところの上にバンプ形成用としてはんだ層2を形成させる。この時用いるはんだは、Sn-Ag、Sn、Sn-Ag-Cu等のはんだが好ましく、これらは廃棄後の問題を考慮して鉛フリーはんだである。はんだ槽内温度は約180℃～250℃程度が好ましい。

一実施態様として半導体チップの接合について記載したが、電子部品パッケージでのボールグリッドアレイについても同様にリン含有ニッケルめっき被覆の上

に鉛フリーはんだ層を形成することができる。

## 【0009】

本発明は、この時形成するリンを含む無電解Niめっき被膜のNiの結晶性が高い無電解Niめっき被膜を形成するものである。

Niめっき被膜上にはんだボールを載せると、Niめっき被膜とはんだとの界面では、はんだとNi金属との間で拡散が生起し、無電解Niめっき／はんだの拡散層が生成する。このとき、Niめっき被膜の結晶性が高いものにおいては、均一性の高い拡散層が生成することにより密着力が改善され、Niめっきの溶解を防ぐことがわかった。

通常の無電解Niめっきで形成されている金属めっき層のNiの結晶構造は使用するめっき液やめっき工程での熱負荷等により変わるものであるが、そのNi結晶の(111)面のX線回折半値幅は一般に6～12度であった。

そこで、80μm角のパッド上に結晶性を種々かえた無電解Niめっき被膜を形成し、その上に径が150μmの鉛フリーのSn-Agはんだボールをのせシエア強度を測定した。無電解Niめっき被膜の結晶性は、X線回折によりその(111)面のX線回折半値幅で表示した。シエア強度(密着力)は、はんだをめっき被膜から引き剥がすのに必要な力を表している。その得られた結果を、図2に示す。

これにより、Ni結晶の(111)面のX線回折半値幅が5度を下回り結晶性が高くなると、シエア強度が急激に向上することがわかる。またNiめっき被膜のはんだへの溶解についても、この半値幅が5度より大きいときはNiが溶解するが、半値幅が5度より小さくなつた時点でNiの溶解を防ぐことができる。

X線回折半値幅が5度以下になると、破壊界面ははんだの内部で起こり、めっき／はんだ界面での破壊は生起しなくなり、その界面の顕微鏡写真を見ると、Niめっきの溶解は認められなく、拡散層は均一に生成している。

Ni(111)のX線回折半値幅が5度以下であれば密着力は確保でき、Niめっき被膜の溶出は防ぐことができるが、X線回折半値幅が4度以下ではその密着力もさらに大きくなり好ましい。しかし、その半値幅を2度以下とするには、無電解Niめっき液の調製やアニーリング処理工程等に技術的な困難が伴い、経済

的にも得策ではない。したがって、Ni (111) のX線回折半値幅が4度～2度の範囲であるのがさらに好ましい。

## 【0010】

リンを含む無電解Niめっきの結晶性を高める手段として、めっき工程でのアニーリングによる方法があることを発明者は見だした。

発明者は、無電解Niめっき工程のアニーリング温度と生成する無電解Niめっき層の結晶性との関係を検討し、実験により図3にグラフで示すような結果を得た。このグラフから理解できるように、150℃以上の温度でのアニーリング処理でNi結晶の(111)面のX線回折半値幅が5度以下になり、その結晶性が高まることが認められた。そして、このニッケルめっき被膜上に鉛フリーはんだを被着すれば、その密着性が改善し、Ni溶解が防げることがわかった。

アニーリング温度は、150℃以上であれば良いが、先にも述べたように、それははんだとの密着性は、半値幅が4度～2度であるものが好ましいことから、アニーリング温度は250℃～400℃がさらに好ましい。

## 【0011】

また、無電解Niめっきの結晶性を高める手段として、使用する無電解Niめっき液のP含有率を制御する方法があることを発明者は見出した。

発明者は、使用するリン含有無電解Niめっき液のP含有率と生成する無電解Niめっき被膜の結晶性との関係を検討し、同様に実験により図4にグラフで示す結果を得た。このグラフから分かるように、無電解Niめっき液のP含有率が低下し5.5質量%を割ったところで無電解Niめっき被膜のNi (111) のX線回折半値幅が5度以下になり、その結晶性が高まることが認められた。そうすれば、このめっき層にはんだを載せた場合、その密着性が改善し、Ni溶解が防げることが理解できる。

したがって、無電解Niめっき液のP含有率は、5.5質量%以下が好ましいが、先にも述べたように、その鉛フリーはんだとの好ましい密着性からP含有率は4.5質量%以下であればより好ましい。

## 【0012】

このことから、めっき工程でのアニーリング温度やめっき液のP含有率の調整

により、無電解Ni被膜のNi結晶の(111)面のX線回折半値幅を5度以下にすれば、鉛フリーはんだとの密着力を確保でき、Ni溶解が防げることが明らかである。

## 【0013】

本発明のシェア強度は、めっき被膜上に搭載した鉛フリーはんだをそのめっき被膜から引き剥がすのに必要な力であり、その測定方法を模式図でもって図5の(a)に示す。その破壊時の破壊界面がはんだ内部で生起した場合の状態を模式的に図示したのが図5の(b)であり、このような破壊状態の場合には、界面の密着が良いものと判断した。また、その破壊界面がNiめっき面とはんだ面との界面で生起した場合の状態を模式的に図示したのが図5の(c)であり、このような破壊状態の場合には、界面の密着が悪いものと判断した。

## 【0014】

## 【実施例】

実施例1 リン含有無電解ニッケルめっきによるUBM(バンプ下層金属層)の作製

電極基板である下記のA1パッドをもつウエハを準備した。

## ウエハ上のA1パッド

材質 : Si 1質量%含有のA1

サイズ : 100×100 μm

A1厚 : 1.0 μm

この電極基板のパッド上へ下記の工程で、無電解Niめっき-Auめっきを施した。

先ず、パッドを21°Cで1分間界面活性機能のある脱脂液で脱脂処理を行い、濃度3%フッ化水素水を用いてA1電極表面に生じた酸化膜を除去した。次いで、硝酸液を洗い流した後すぐ市販のアルカリジンケート液(奥野製薬製 サブスターZN111(商品名))を用いて21°C2分でZnに置換し、酸化を防止した。続いて、純水でジンケート液を洗い流した後、85°Cの市販の中リンタイプの無電解Niめっき液(奥野製薬製 無電解NiめっきニコロンZ(商品名))中に30分浸漬してA1パッド上にNiめっき被膜を形成した。得られた膜厚は、8.

0 μmであった。純水で洗浄後、無電解Auめっき液（上村工業製 TKK-51（商品名））を使用して85°C 8分でフッラシュAuめっき層を形成した。洗浄後、300°Cで1時間アニーリング処理を行った。

上記の工程で無電解Niめっきを施し、アニーリング処理を行うことにより、無電解Niめっき被膜の結晶構造は(111)面のX線回折半値幅が5.5から3.2になった。

下記にアニーリング処理の有無によるSn-Agはんだに対する密着性と拡散について、調査した結果を示す。

#### 【0015】

【表1】

表1 アニーリングの有無によるシェア強度と拡散の状況の比較

	シェア試験結果		拡散の状況
	シェア強度 /gf	破壊界面	
アニーリングなし	40 gf	Ni/はんだ界面破壊	Niめっきがはんだ内部に溶解 拡散層がはんだ内部に飛散
アニーリングあり	70 gf	はんだ内部破壊	Niめっきのはんだへの溶解なし 拡散層均一に生成

#### 【0016】

このようにアニーリングによりNiめっき被膜の結晶構造が変化し、Sn-Agはんだに対し密着力が向上し、拡散に対する状況を改善した。

#### 【0017】

#### 実施例2 P含有率4%のP含有無電解Niめっき液の使用

電極基板である下記のパッド上へ無電解Ni-Auめっきを施した。

#### パッド

パッド表面：電解銅

パッドサイズ：φ300 μm (パッド形状 丸型)

パッド周辺部：ソルダーレジスト(エポキシ)

このパッド上へ次のようにしてニッケルめっきを施した。

先ず、パッドを60°Cで5分間界面活性機能のある脱脂液で脱脂処理を行い、過酸化水素-硫酸からなるエッティング液で1分間処理して表面に生じた酸化膜を除去した。続いて、3%硫酸で30秒間酸洗いし、市販のPd濃度3mg/lの

Pd触媒溶液を用い30℃で2分間触媒溶液処理を行い、表面にPdの触媒核を付与した。次に、市販の無電解Niめっき液（奥野製薬製 無電解NiめっきニコロンZ）をpH5.5に調製しリン含有率3.5%とした溶液85℃中に30分浸漬してパッド上にNiめっき被膜を形成した。得られた膜厚は、8.0μmであった。純水で洗浄後、無電解Auめっき液（上村工業製 TKK-51）を使用して85℃8分でAuめっき層を形成した。

このP含有率4%無電解Niめっき液を使用すると、得られるめっき被膜のNi結晶の(111)面のX線回折半値幅は4.5であった。

この工程により作製した無電解Niめっきのパッド上に、Sn-Agはんだボールを載せシェア試験を行ったところ、全て破壊ははんだ内部で生起した。

#### 【0018】

##### 【発明の効果】

本発明の電子部品の接合方法は、そのニッケルめっき被膜のNi結晶の(111)面のX線回折半値幅が5度以下であることを特徴とするものであるので、Niめっき面と鉛フリーはんだ面との密着性が良好でシェア強度が極めて強く、破壊が生じてもはんだ内部で生起する。また、繰り返しリフローしても無電解Niめっきが溶出しない。そして、特にパッドが300μm以下の小さなものであっても、この効果は充分に發揮できる。したがって、その接続部の信頼性は大幅に高まった。

また、ニッケルめっき被膜上に鉛フリーのはんだを被着させたものであるので、この電子部品を実装した電子機器が廃棄処分をされても環境汚染の心配をする必要が無いものである。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の一実施形態の半導体の電極構造の断面図である。

##### 【図2】

X線回折半値幅とSn-Agはんだボールのシェア強度との関係を示すグラフである。

##### 【図3】

無電解Niめっきの加熱による結晶性の変化を示したグラフである。

【図4】

ニッケルめっき液のP含有率と結晶性の関係を示したグラフである。

【図5】

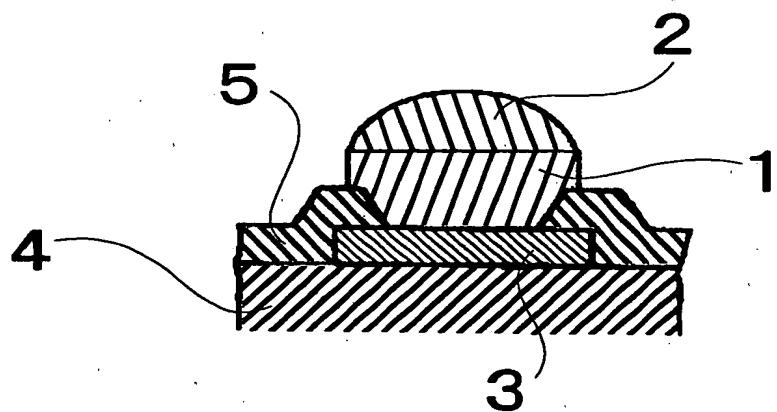
(a) はシェア強度の測定方法を示す模式説明図であり、(b) は破壊時の破壊界面がはんだ内部で生起したものとの模式説明図であり、(c) は破壊時の破壊界面がNiめっき面とはんだ面との界面で生起したものとの模式説明図である。

【符号の説明】

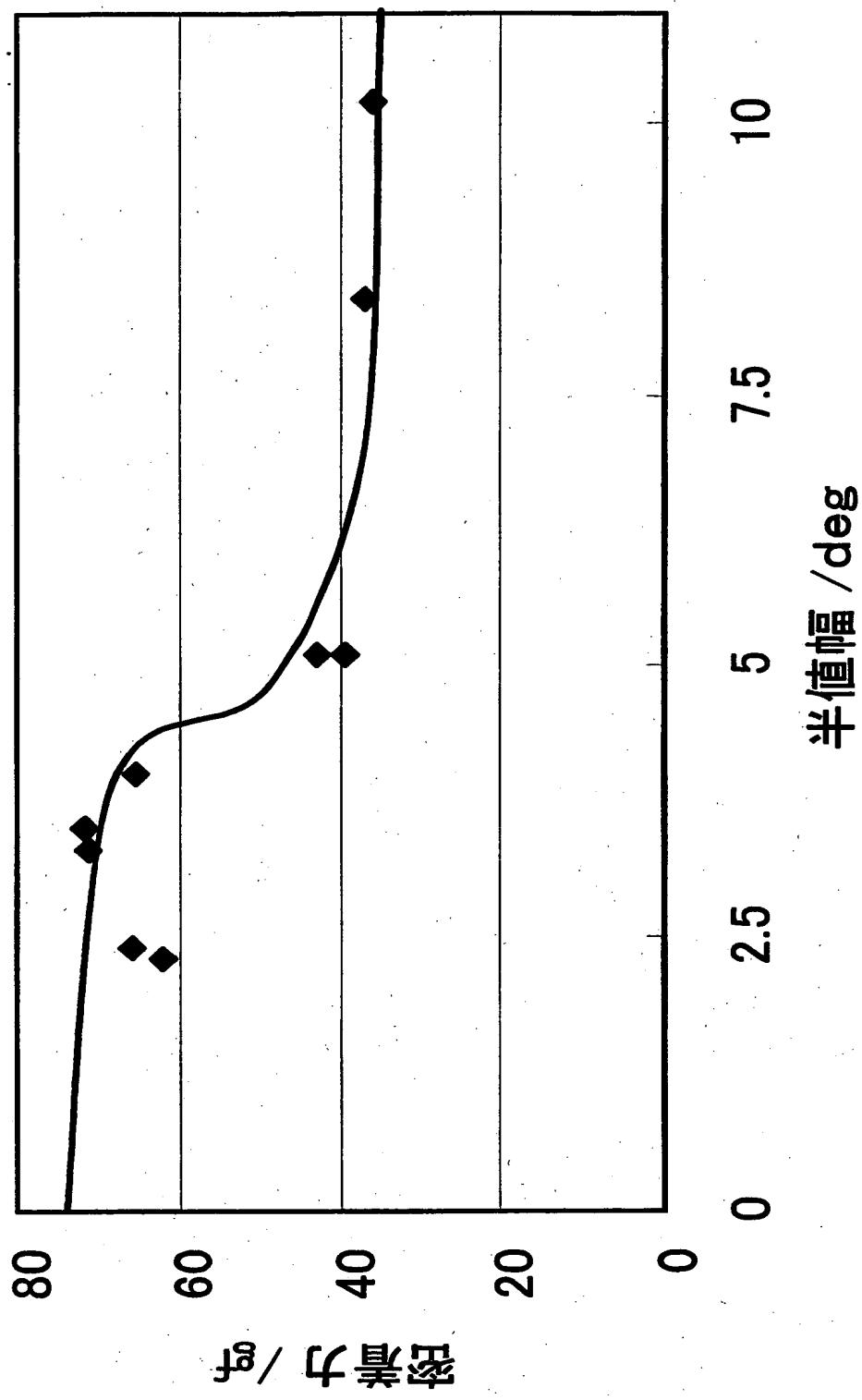
- 1 無電解Niめっき被膜
- 2 鉛フリーはんだ層
- 3 基板金属層
- 4 半導体基板
- 5 絶縁膜

【書類名】 図面

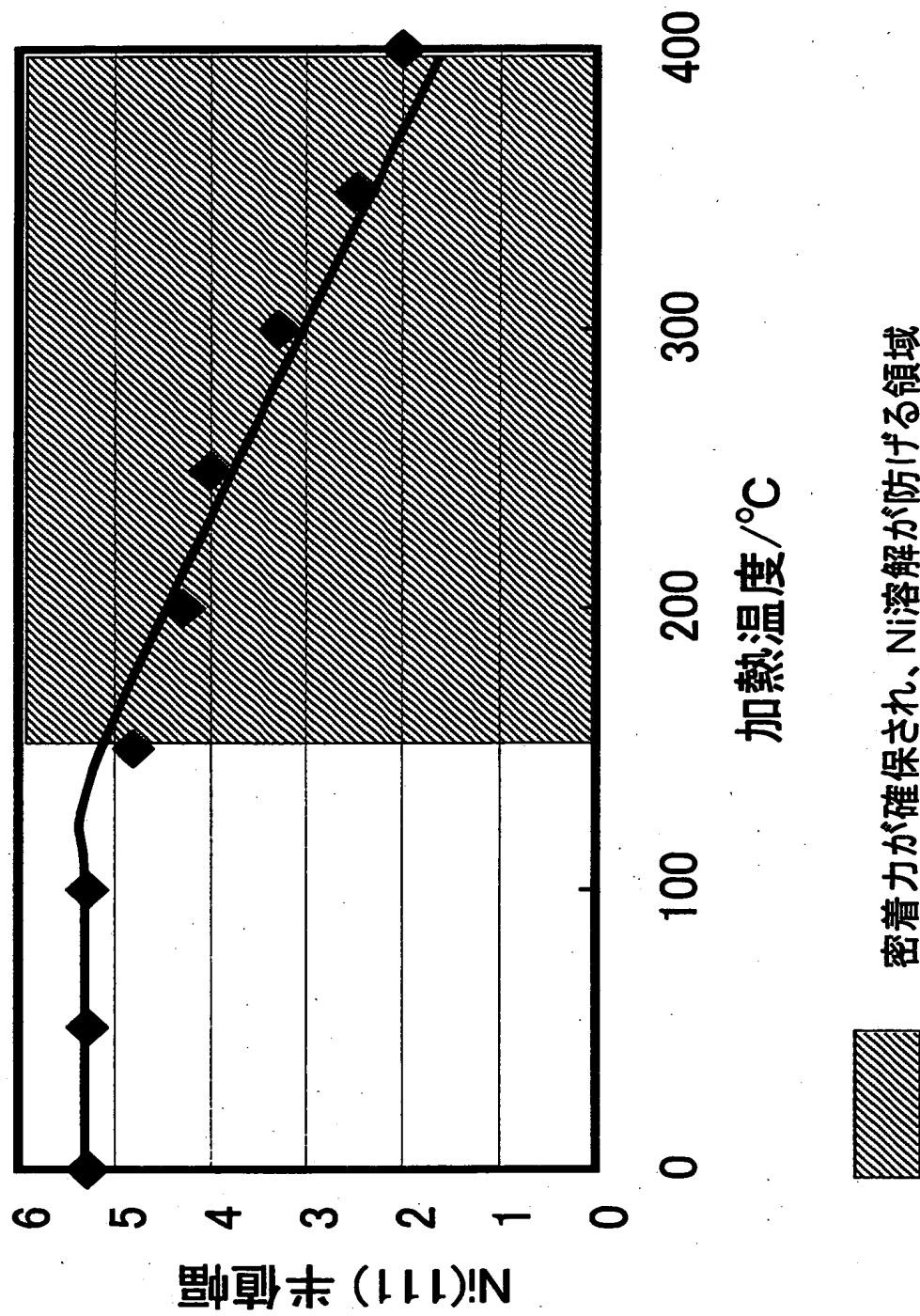
【図1】



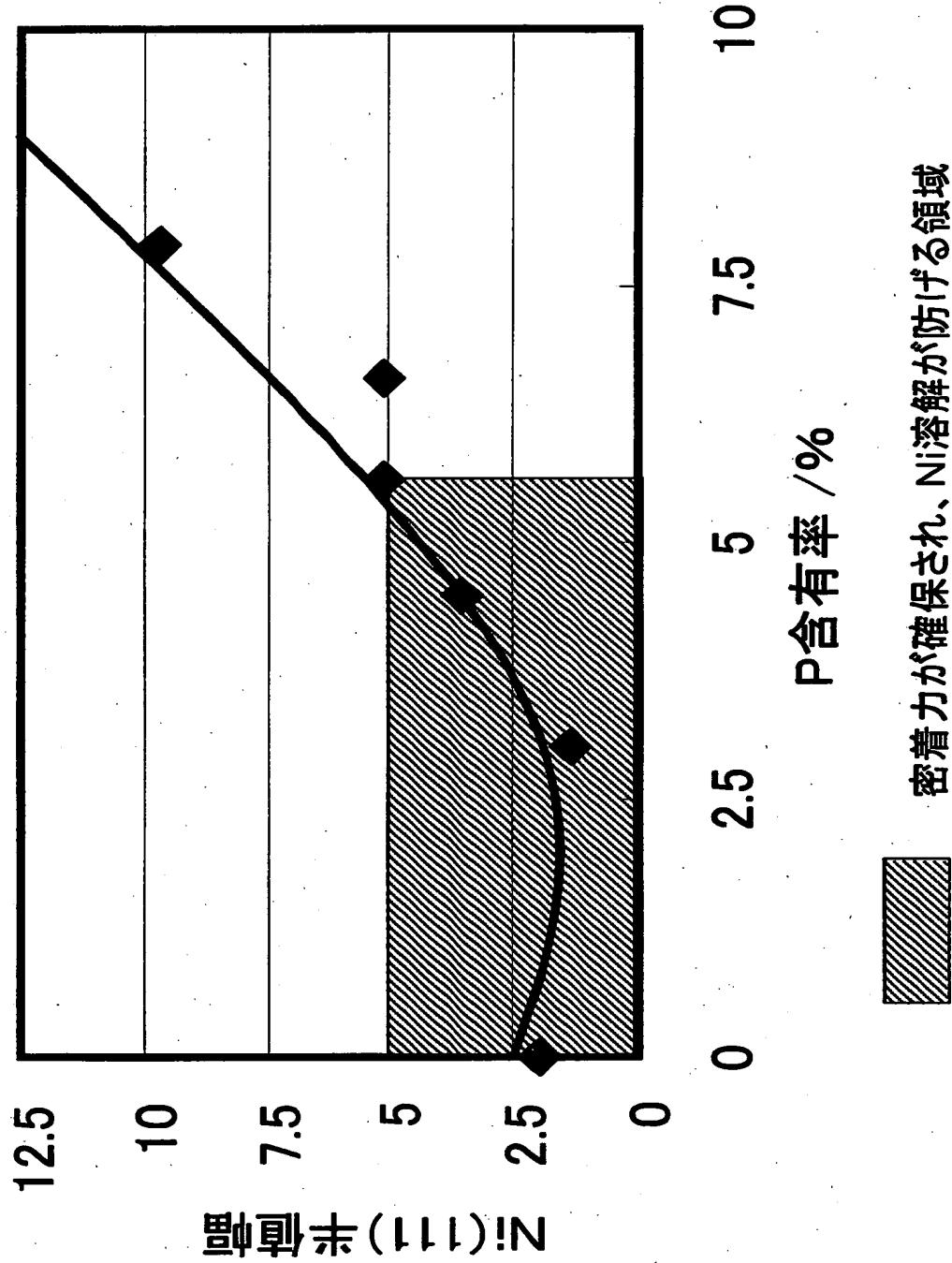
【図2】



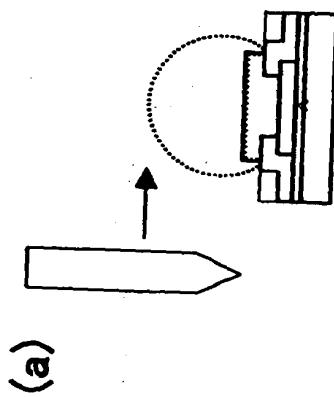
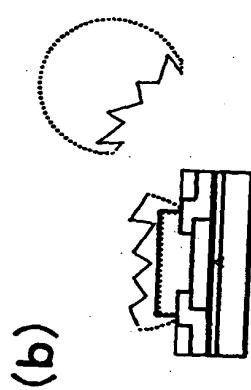
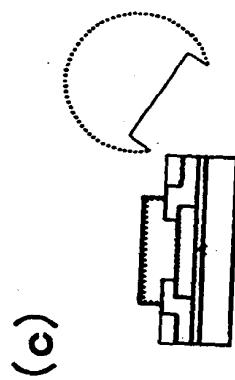
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子部品を接合させる方法において、リンを含む無電解Niめっき被膜の上に鉛フリーはんだを被着させる場合、両者の密着力を強くし、また、繰り返しリフローしても無電解Niめっきが溶出せず、接続部の信頼性を大きくする。

【解決手段】 電子部品の接合端子を構成する基板金属層上にリンを含む無電解ニッケルめっき被膜を形成し、該ニッケルめっき被膜上に鉛フリーはんだを介して接合させる方法において、該ニッケルめっき被膜のNi結晶の(111)面のX線回折半値幅が5度以下である電子部品の接合方法。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000005290]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名 古河電気工業株式会社